

COMPUȘI HIDROXICARBOXILICI (HIDROXIACIZI)

➤ Definiție

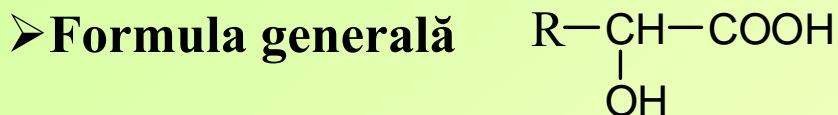
Acizii organici care conțin alături de grupa carboxil una sau mai multe grupe hidroxil în radicalul de hidrocarbură se numesc hidroxiacizi (oxiacizi).

➤ Clasificare

1. In funcție de natura radicalului hidrocarbonat:

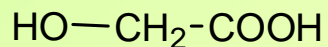
- acizi alcooli (grupa hidroxil legată pe un radical alifatic sau catena laterală a unei hidrocarburi aromatice)
- acizi fenoli (grupa hidroxil legată de un radical aromatic)

A. HIDROXIACIZI ALIFATICI (ACIZI ALCOOLI)

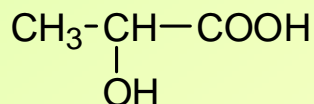


➤ Nomenclatură

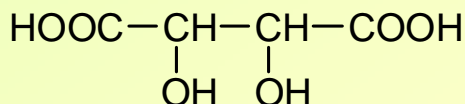
- Hidroxiacizii se denumesc adăugând prefixul *hidroxi* (oxi) la numele acidului carboxilic saturat, precizând poziția (pozițiile) grupei hidroxil.
- Se folosesc și **denumiri empirice**, acceptate de IUPAC.



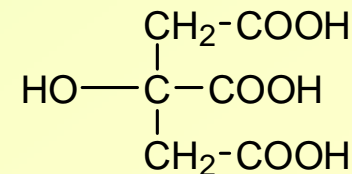
acid α -hidroxi-acetic
acid glicolic



acid α -hidroxi-propionic
acid lactic



acid 2,3-dihidroxi-succinic
acid tartric



acid citric

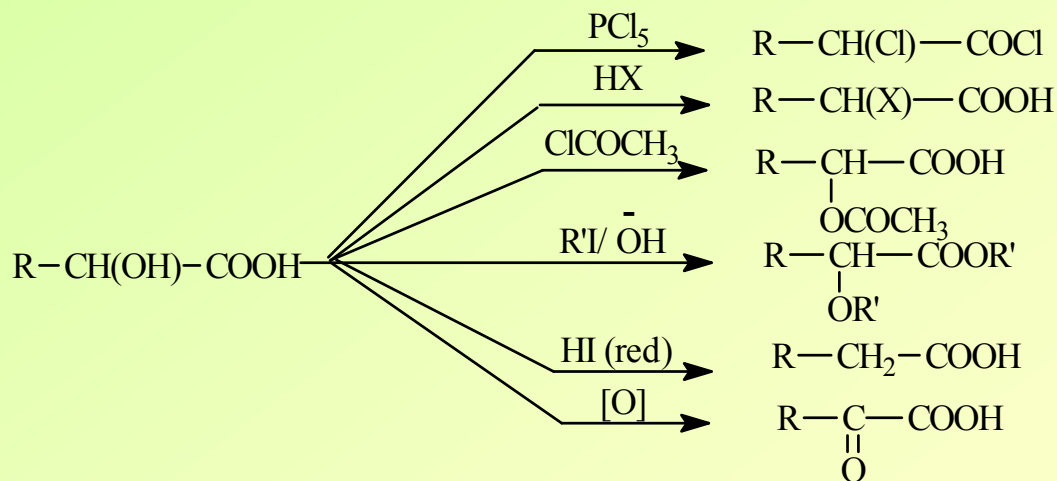
COMPUȘI HIDROXICARBOXILICI (HIDROXIACIZI)

➤ Proprietăți fizice

- Hidroxiacizii alifatici, în majoritate, au structură cristalină.
- Sunt solubili în apă.
- Nu pot fi distilați la presiune normală pentru că se descompun.
- Exceptând acidul glicolic, hidroxiacizii alifatici au un centru chiral. În natură se găsesc racemici sau forme optic active. Incadrarea hidroxiacizilor în serii configurative se face pe baza atomului de carbon chiral, prin corelare cu glicerinaldehida. Se adoptă convenția Cahn, Ingold, Prelog (C.I.P.).

➤ Proprietăți chimice.

❖ Hidroxiacizii dau reacții care dovedesc prezența celor două funcțiuni în aceeași moleculă



COMPUȘI HIDROXICARBOXILICI (HIDROXIACIZI)

➤ Acizi alcoolici mai importanți

- **Acidul glicolic**, $\text{HOCH}_2\text{-COOH}$, este o substanță solidă (T.t. 80°C), solubilă în apă, alcool și eter. Se găsește în fructe necoapte (struguri) și în plante (frunzele viței sălbatice). Este folosit în industria detergenților, adezivilor și polimerilor biodegradabili.
- **Acidul lactic**, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$, conține un atom de carbon chiral și există sub formă de enantiomeri și ca racemic. Acidul lactic racemic este acidul de fermentație. El apare în laptele acru, în murături și varză acră, ca urmare a fermentației lactice a zaharurilor ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Acidul L(+) lactic se găsește în zeama de carne și apare în mușchi și în celulele animalelor superioare, ca produs al degradării fiziologice normale a hidraților de carbon (vezi transformări biochimice). Este unul din primii acizi utilizați în hrana omului. Este solubil în apă. Nu se poate distila. Se folosește ca sirop 50-80%. Acidul lactic este utilizat ca mordant în industria coloranților și în tăbăcărie. Se adaugă în sucuri carbonatate pentru corectarea pH-ului, îmbunătățirea gustului și aromei. Îmbunătățește aroma brânzeturilor și cazeinei alimentare. Este utilizat la conservarea măslinelor, gemului, jeleurilor, a berii, maionezei etc. Are acțiune bactericidă

COMPUȘI HIDROXICARBOXILICI (HIDROXIACIZI)

▪ **Acidul tartric**, $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$, se găsește în natură liber și ca săruri. Sarea acidă de potasiu (tirighia-tartru) se depune din vin, nu este solubilă în alcool. Din tartru se separă acid tartric. Tartru tratat cu Ca(OH)_2 trece într-un precipitat insolubil care se filtrează, se spală și după descompunere cu H_2SO_4 separă acid tartric. Prin fermentație se obține acidul (+) tartric, acesta fiind și cel mai răspândit. Acidul tartric se prezintă ca enantiomeri (+) și (-) și ca formă inactivă prin compensare intramoleculară (acid mezotartric).

Acidul tartric are acțiune chelatizantă în produse alimentare. Acidul și sarea de potasiu intră în compoziția prafului de copt, prevenind degajarea CO_2 înainte de frământarea aluatului. Este substanță sinergetică în prevenirea rânțezirii grăsimilor. Este stabilizant pentru condimente uscate și pentru vin. Este un bun corector al acidității produselor alimentare. Intră în compoziția “sării de lămâie”. Sarea Seignette (tartrat dublu de sodiu și potasiu) are utilizări practice de laborator.

▪ **Acidul citric**, (T.t.153°C), este un acid monohidroxi-tricarboxilic care se găsește liber sau ca sare de potasiu în lămâi (2-10%), coacăze, zmeură, portocale, ananas și altele. Cristalizează cu o moleculă de apă. Este solubil în apă și alcool. Acidul citric este un acid solicitat ca “sare de lămâie”. Are acțiune sechestrantă și antioxidantă în concentrații mici (0,01-0,02%). Este mult folosit în industria alimentară. El împiedică degradarea vitaminei C în timpul congelării și conservării produselor, cristalizarea mierii de albine etc. Se utilizează la controlul pH-ului la șampoane. Are importanță deosebită în transformările biochimice (v.ciclul Krebs).

COMPUȘI HIDROXICARBOXILICI (HIDROXIACIZI)

B. HIDROXIACIZI AROMATICI (ACIZI FENOLI)

➤ Clasificare

1. După locul ocupat de grupa carboxil:

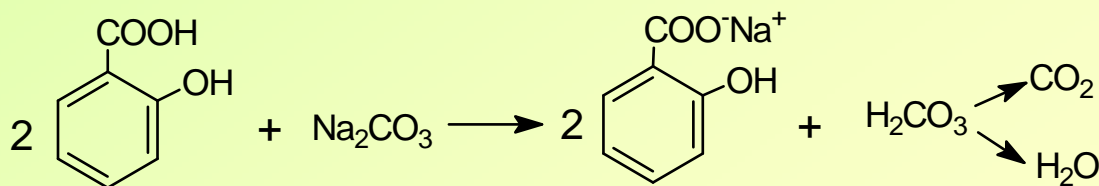
- **Acizi fenoli** (*acizi hidroxibenzoici*) care conțin grupa carboxil legată direct de nucleul aromatic, fenolic
- **Acizi fenoli cu grupa carboxil la catena laterală** (*acizi hidroxicinamici*)

➤ Proprietăți fizice

- Acizii fenoli sunt substanțe solide, frumos cristalizate, cu temperaturi de topire caracteristice.
- Sunt puțin solubili în apa rece, dar solubili în apă caldă, în alcool și eter.
- Acizii fenoli sunt acizi mai tari decât acidul benzoic, excepție făcând acizii p-substituiți.

➤ Proprietăți chimice

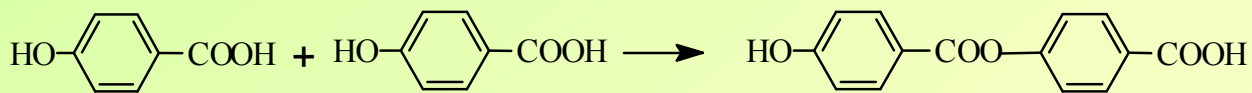
1. **Acizii fenoli în prezența FeCl_3 dau colorații caracteristice**, reacție folosită la identificare și dozare.
2. **Cu carbonații alcalini formează săruri ale grupei carboxil.**
3. **Cu hidroxizii alcalini, în exces, acizii fenoli dau săruri la ambele grupe funcționale.**



COMPUȘI HIDROXICARBOXILICI (HIDROXIACIZI)

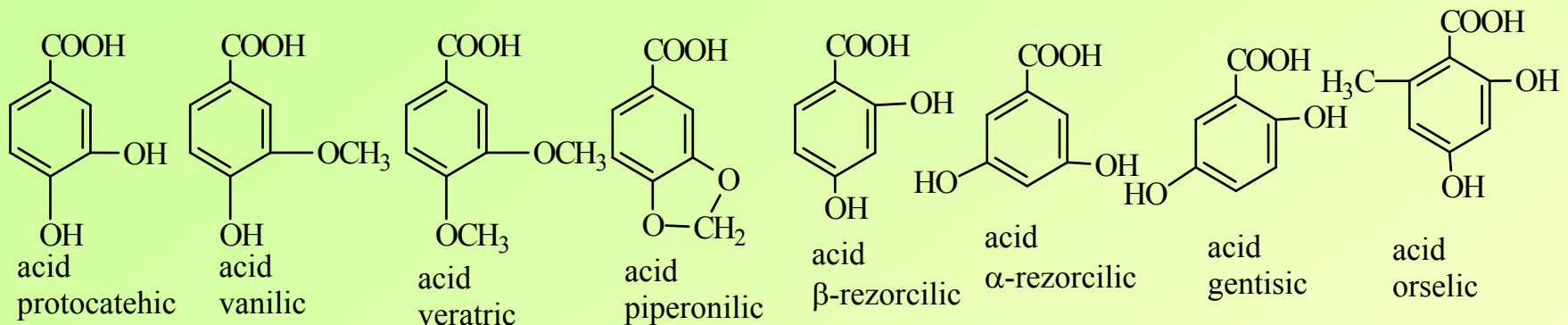
➤ Acizi fenoli mai importanți

- **Acidul o-hidroxibenzoic (Acidul salicilic)**, se găsește în natură, liber în frunzele de siminichie, flori de mușețel și ca ester sau glicozide în uleiurile eterice din tuberoză, cuișoare, salcie etc, unde glicozidele hidrolizează sub influența enzimelor plantei. Se obține și prin sinteză. Acidul salicilic este un compus cristalizat sub formă de ace albe (T.t.157°C), care sublimează ușor și este antrenabil cu vapori de apă. Este greu solubil în apă rece, dar solubil la cald. Se dizolvă în eter, cloroform, alcool. Cu clorura ferică dă o colorație roșie-violetă, caracteristică, folosită curent pentru identificare și dozare. La ușoară încălzire acidul salicilic se transformă în salicilat de fenil (salol).
- **Acidul p-hidroxibenzoic**, liber și sub formă de esteri se utilizează drept conservant (PHB). Acidul p-hidroxibenzoic dirijează procesele de fermentare secundară la bere, cidru etc. Un derivat important îl reprezintă depsida acidului p-hidroxibenzoic care se obține prin esterificare. Depsida nu manifestă proprietățile taninurilor.



COMPUȘI HIDROXICARBOXILICI (HIDROXIACIZI)

▪ *Acizi dihidroxibenzoici*



Acidul protocatehic
(3,4-dihidroxibenzoic)
Este un reducător puternic. Cu FeCl_3 , în soluție apoasă, dă o colorație albastră-verde.

Acidul vanilic
(3-metoxi-4-hidroxibenzoic)

Acidul veratric
(3,4-dimetoxibenzoic)

Acidul piperonic.
(3,4-metilenodihidroxibenzoic). Cu clorura ferică dă o colorație roșie. Este un antireumatic și un conservant pentru unele produse alimentare.

Acidul β-rezorcilic
(2,4-dihidroxibenzoic). Cu clorura ferică dă o colorație roșie. Este un antireumatic și un conservant pentru unele produse alimentare.

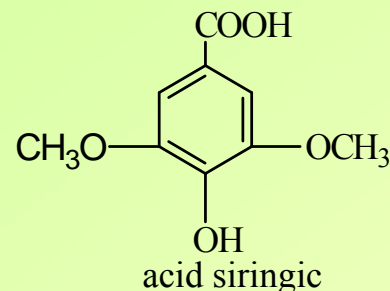
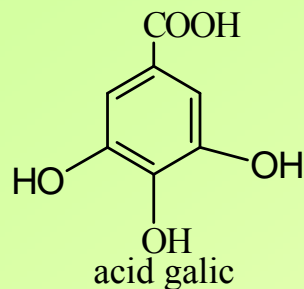
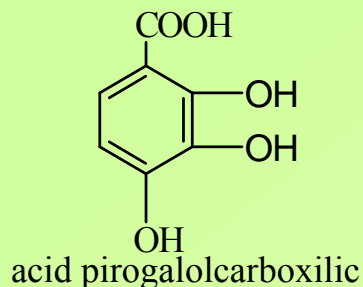
Acidul α-rezorcilic
(3,5-dihidroxibenzoic). Nu dă reacția cu clorura ferică. Se descompune în hidrochinonă și dioxid de carbon. Cu clorura ferică dă o colorație albastră. Se utilizează în terapeutică (un bun antireumatic) și are proprietăți antioxidante remarcabile.

Acidul gentisic
(2,5-dihidroxibenzoic) se obține prin. La încălzire, peste 200°C, se descompune în hidrochinonă și dioxid de carbon. Cu clorura ferică dă o colorație albastră. Se utilizează în terapeutică (un bun antireumatic) și are proprietăți antioxidante remarcabile.

Acidul orselic
(6-metil-2,4-dihidroxibenzoic)

COMPUȘI HIDROXICARBOXILICI (HIDROXIACIZI)

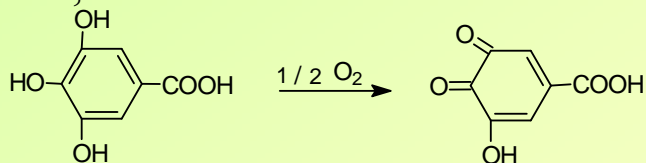
▪ *Acizi trihidroxibenzoici*



▪ **Acidul pirogalolcarboxilic** (2,3,4-trihidroxibenzoic) este obținut prin sinteză din pirogalol. La circa 200°C se decarboxilează și trece în pirogalol.

▪ **Acidul galic** (3,4,5-trihidroxibenzoic) se găsește liber în natură, răspândit în ceai, coaja de stejar și în gogoși de ristic de pe frunzele de stejar. Sub formă de derivați se găsește în taninuri, din care de altfel se poate obține pe calea hidrolizei acide sau enzimatic. Acidul galic este o substanță solidă, cu aspect mătăsos, cristalizat cu o moleculă de apă. Este puțin solubil în apă rece, dar se dizolvă la cald. Este solubil în alcool etc. Are gust astringent. La 120°C pierde apa de cristalizare, iar la 220°C se topește cu descompunere în pirogalol și dioxid de carbon. Reacția se folosește la prepararea pirogalolului.

Acidul galic este un reducător puternic; reduce soluția Fehling în mediu alcalin și soluția Tollens cu depunere de argint. În mediu alcalin absoarbe oxigenul din aer (ca și pirogalolul), colorându-se în roșu-brun, datorită formării unei structuri orto-chinonice.

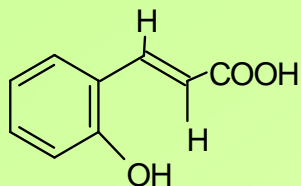


Acidul galic este materie primă pentru obținerea pirogalolului, a unor cerneluri, coloranți, medicamente, antioxidanți. Are proprietăți antioxidante și antiseptice. Este un bun hemostatic.

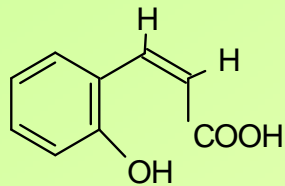
COMPUȘI HIDROXICARBOXILICI (HIDROXIACIZI)

▪ Acizi fenoli cu grupa carboxil la catenă (Acizi hidroxicinamici)

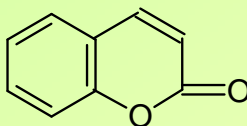
- *Acidul o-hidroxicinamic* există sub forma a doi izomeri cis-trans: *acidul cumaric* (trans) și *acidul cumarinic* (cis), care imediat ce se formează trece în lactona stabilă, *cumarina*



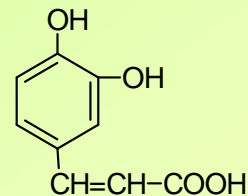
Acid cumaric



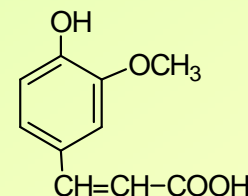
Acid cumarinic



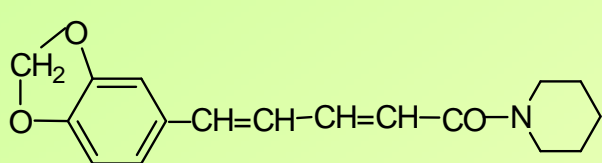
Cumarina



Acid cafeic

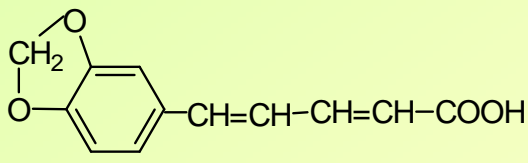
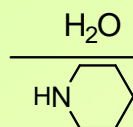


Acid ferulic



Piperina

(alcaloid cu gust arzător din piper.)



Acid piperic

B. AMINOACIZI

➤ **Definiție** – sunt compuși organici, cu funcțiuni mixte, care pot fi considerați ca derivând din acizii carboxilici prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen cu grupe amino

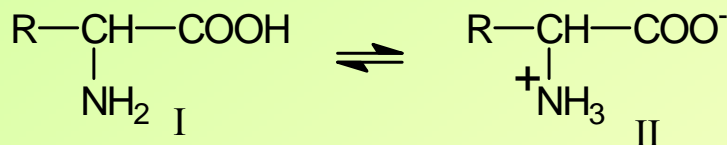
➤ Clasificare

1. După proprietățile lor se împart în:

- **alifatici** – grupele carboxil și amino legate de o catenă alifatică
- **aromatici** – ambele grupe funcționale grefate pe un inel arilic
- **heterociclici** – grupele funcționale grefate pe un inel heterociclic

2. După poziția grupei amino față de gruparea carboxil : α –, β –, γ –, δ –, ε – aminoacizi

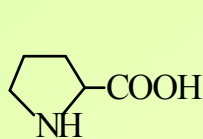
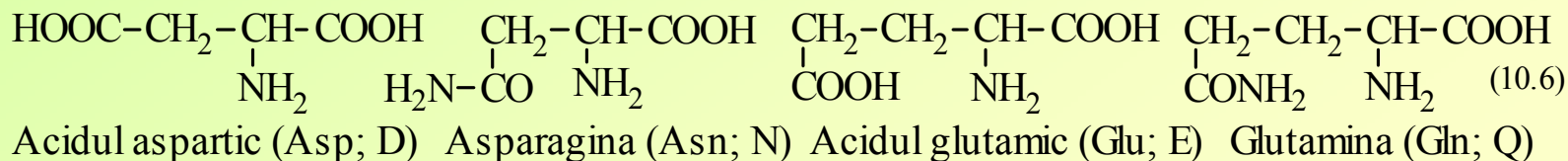
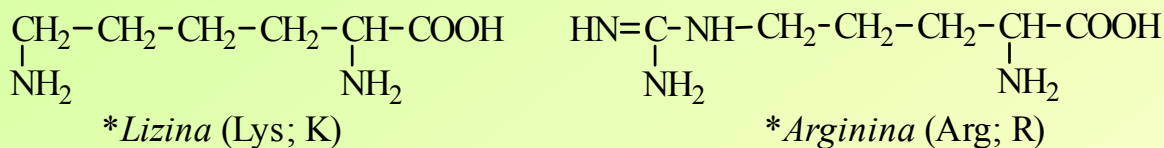
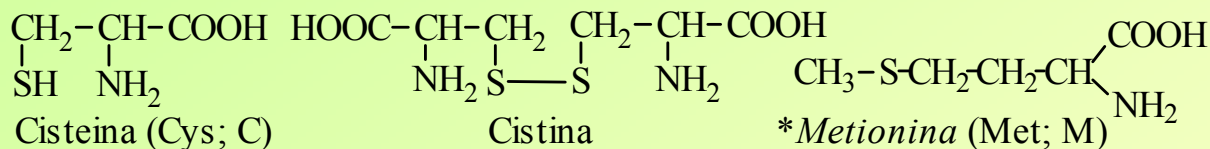
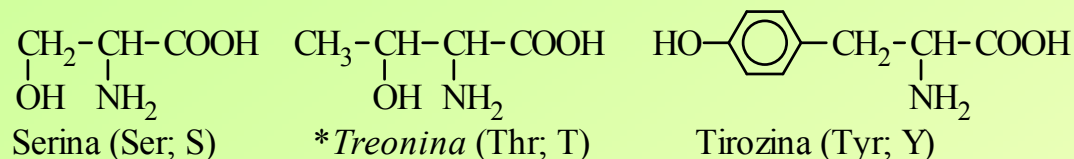
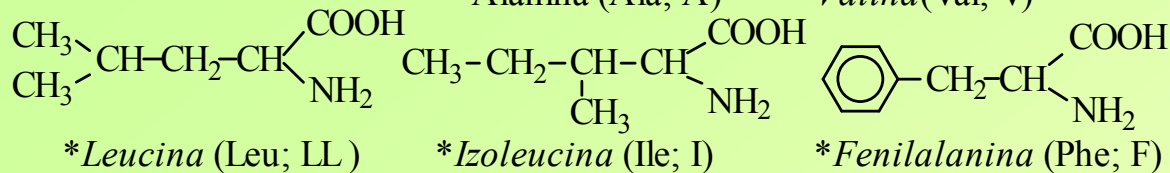
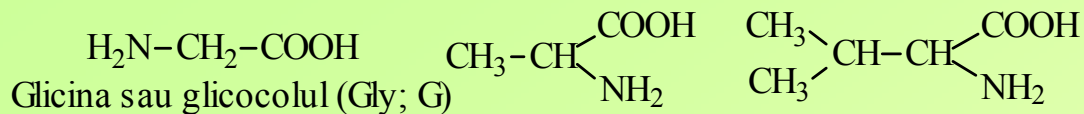
➤ Formula generală a α -aminoacizilor



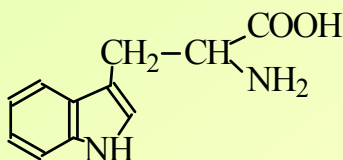
3. După structura chimică, aminoacizii se clasifică în 6 grupe:

- acizi monoamino-monocarboxilici
- acizi monoamino-dicarboxilici
- acizi diamino-monocarboxilici
- hidroxiaminoacizi
- tioaminoacizi
- aminoacizi heterociclici

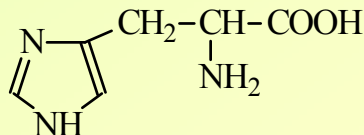
B. AMINOACIZI



Prolina (Pro; P)



*Tryptofan (Trp; W)



*Histidina (His; H)

B. AMINOACIZI

➤ Nomenclatura

1. Nomenclatura IUPAC – se adaugă prefixul amino la numele acidului carboxilic, precizând poziția grupelor amino față de grupa carboxil.

2. Denumiri uzuale – majoritatea aminoacizilor au denumiri comune și prescurtări uzuale acceptate de IUPAC.

➤ Proprietăți fizice

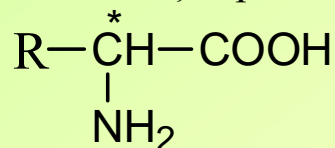
▪ Aminoacizii sunt:

-substanțe cristaline cu temperaturi de topire ridicate, datorită structurii interne amfionice, de sare
- solubile în apă, insolubili în eter, benzen, eter de petrol

▪ Unii au gust dulce

▪ Nu pot fi distilați

▪ Aminoacizii naturali sunt substanțe optic active, cu excepția glicocolului.

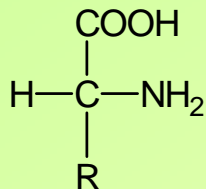
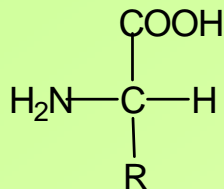
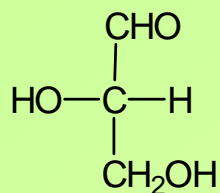


▪ Cu puține excepții, α-aminoacizii naturali conțin un atom de carbon chiral cu configurația S, deci aparțin seriei L

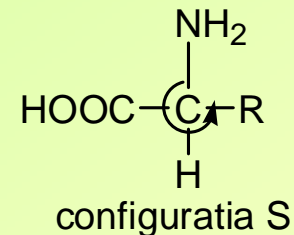
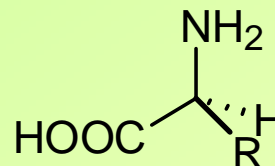
▪ Stabilirea configurației aminoacizilor se bazează, prin tradiție, pe înrudirea configurativă cu L-glicerinaldehida (configurație S).

B. AMINOACIZI

Formule de proiecție Fischer



Formule de perspectivă



L-Glicerinaldehida **L-Aminoacid** **D-Aminoacid**
(configurație S) de sinteză (configurație R)

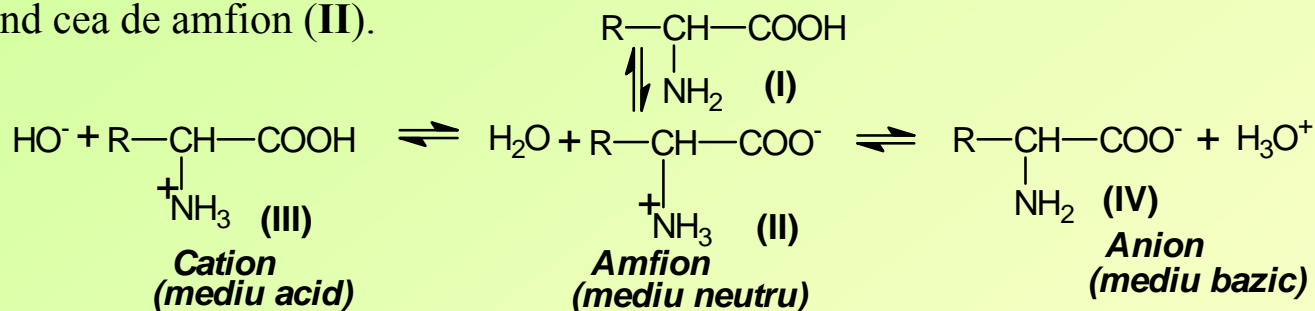
- Configurația la atomul de carbon chiral se stabilește prin regula C.I.P., ținând cont că ordinea priorității substituenților este $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{R} > \text{H}$
- Prin sinteză rezultă în general amestecuri racemice, greu de separat. Utilizarea enzimelor duce la enantiomerul D.

B. AMINOACIZI

➤ Proprietăți chimice

A. Reacția cu acizi și baze. Caracter amfoter. Punct izoelectric

- Aminoacizii prezintă un fenomen de neutralizare reciprocă intramoleculară, cu formarea de structuri dipolare de amfion, “**zwitterion**”
- Datorită structurii de amfion, au **caracter amfoter**:
 - În *mediu acid* se comportă ca o *bază*, care captează protonul, trecând în *cationi*
 - În *mediu bazic*, se comportă ca un *acid*, care neutralizează ionii hidroxil, formând *anioni*
- În stare solidă există sub formă de amfion, iar în soluție se găsesc în echilibru cele trei forme ionice, predominând cea de amfion (II).

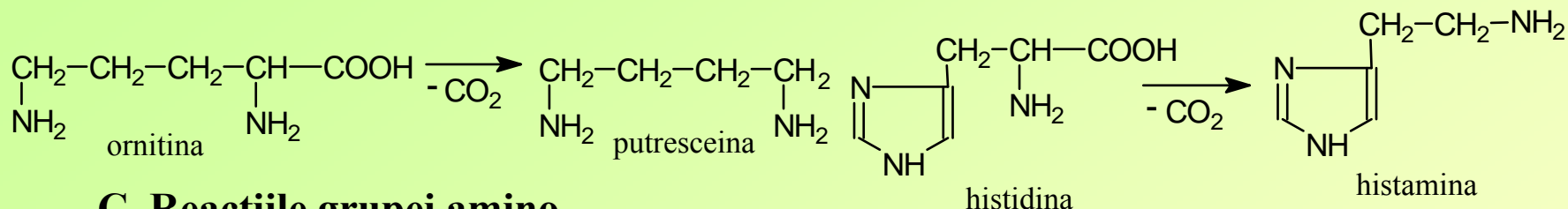


- Există o valoare intermediară a pH-ului, la care concentrația de anioni este egală cu cea a cationilor, numită **pH izoelectric (pH_i)**
- Valoarea pH_i depinde de structura aminoacidului, respectiv de prezența unei grupe bazice sau acide suplimentare
- pH-ul izoelectric este o constantă caracteristică fiecărui aminoacid
- Solubilitatea aminoacizilor la pH_i este minimă, mulți dintre ei precipitând, această proprietate fiind folosită la separarea aminoacizilor.

B. AMINOACIZI

B. Reacțiile grupei carboxil

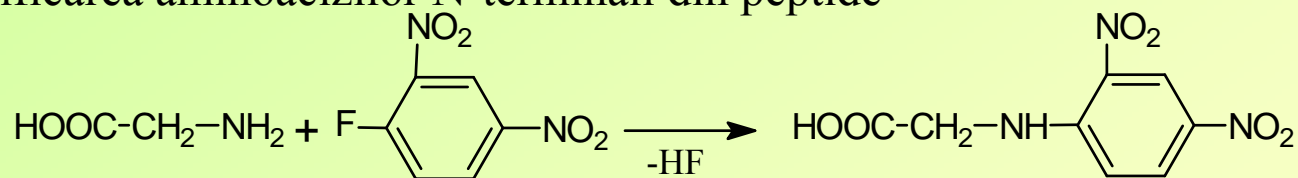
1. Reacția de decarboxilare – se realizează la încălzire cu solvenți inerti sau sub influența unor enzime (decarboxilaze) și conduce la *amine biogene*



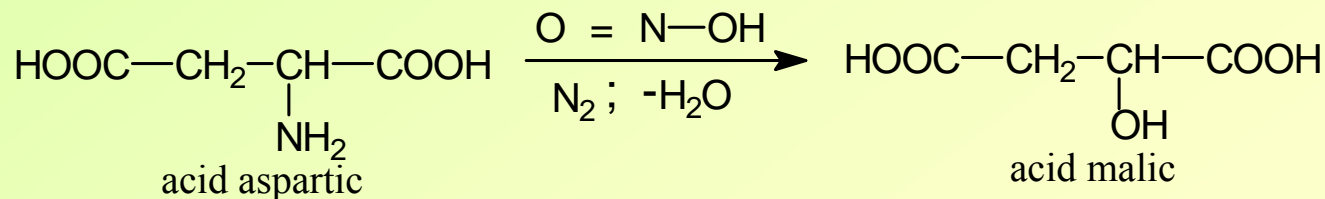
C. Reacțiile grupei amino

1. Reacția de alchilare cu derivați halogenați

❖ **Reacția cu 2,4-dinitrofluorbenzen**– conduce la dinitrofenil-aminoacizi utilizați la identificarea aminoacizilor N-terminali din peptide

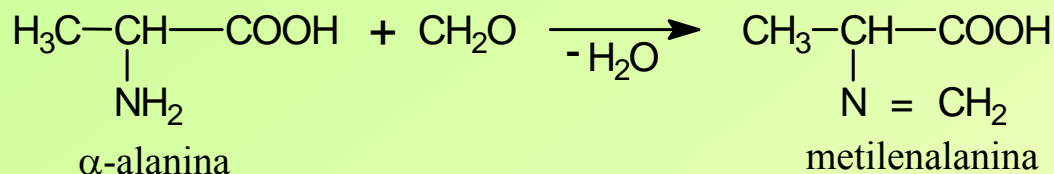


3. Reacția cu acidul azotos, reacția Van Slyke – conduce la hidroxiacizi, cu degajare de azot. Măsurarea volumului de azot degajat permite dozarea aminoacizilor

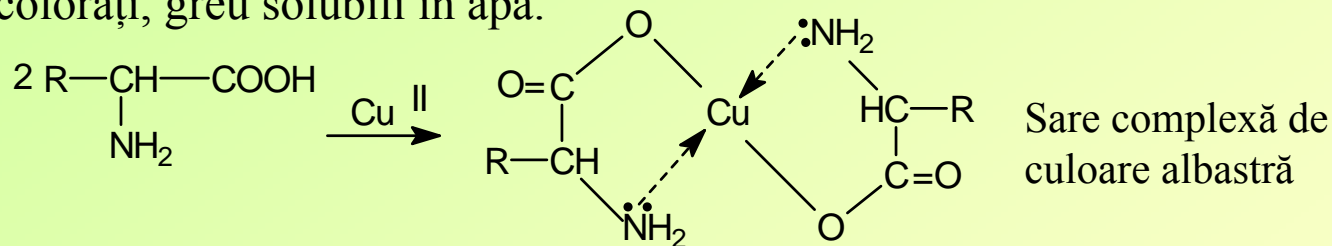


B. AMINOACIZI

4. Reacția cu aldehide – conduce la baze Schiff, cu blocarea grupei amino. Metoda este folosită la dozarea aminoacizilor (*metoda Sorensen*) prin titrarea grupelor carboxil libere cu hidroxizi alcalini



5. Reacția α -aminoacizilor cu ionii metalelor tranzitionale – conduce la complecși chelați stabili, colorați, greu solubili în apă.



D. Comportarea termică

- Diferențiază α , β , γ , și δ -aminoacizii

1. α -Aminoacizii sau esterii lor, la încălzire suferă o reacție de eliminare intermoleculară cu formarea de derivați de 2,5-diketopiperazină sau în anumite condiții cu formarea de peptide.

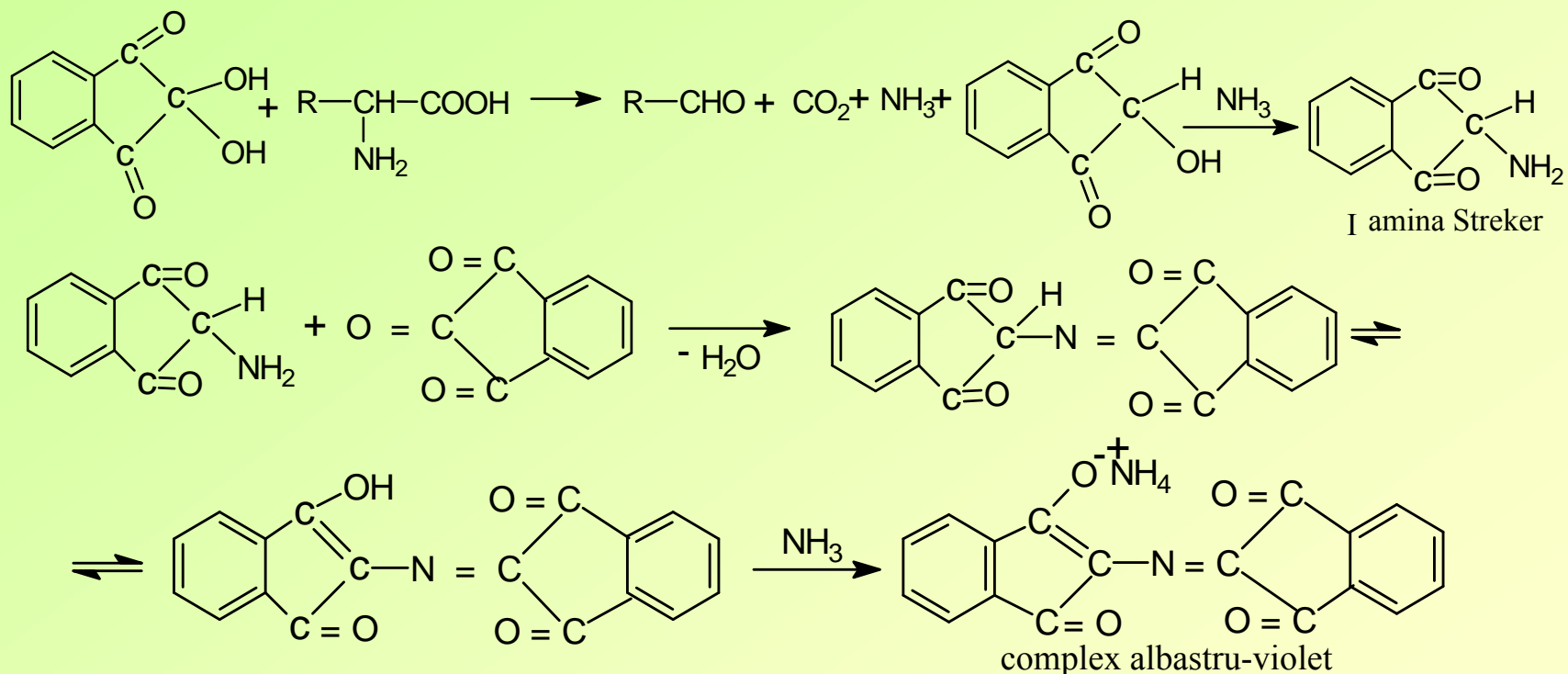
2. β -Aminoacizii, la încălzire elimină amoniac cu formarea de acizi α,β -nesaturați.

3. γ și δ -Aminoacizii, la încălzire elimină apa intramolecular cu formare de amide ciclice, numite lactame.

B. AMINOACIZI

E. Reacția cu ninhidrina (test de culoare)

- Este caracteristică α -aminoacizilor
- Se încadrează în categoria reacțiilor de degradare Strecker a aminoacizilor, care constau în trecerea α -aminoacizilor în aldehide prin reacții de dezaminare și decarboxilare
- Indiferent de natura radicalului și a altor funcțiuni prezente, α -aminoacizii formează cu ninhidrina (triketohidrinden) sau cu hidratul acesteia, la cald, colorații caracteristice albastru-violet.



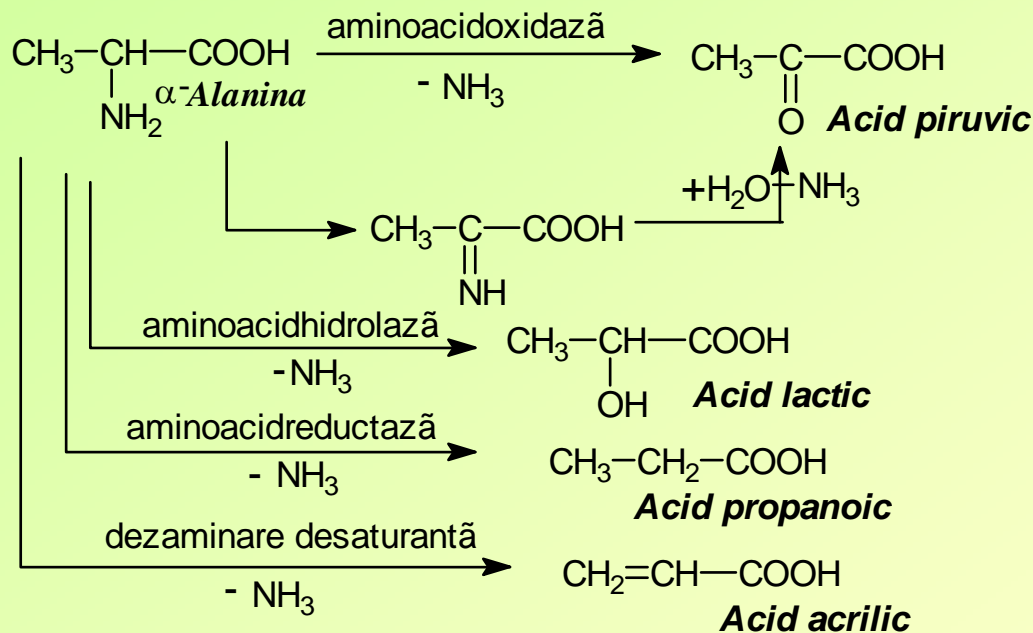
- Reacția este utilizată pentru identificarea și dozarea unor aminoacizi fie prin măsurarea volumului de CO_2 degajat, fie colorimetric sau prin vizualizare cromatografică

B. AMINOACIZI

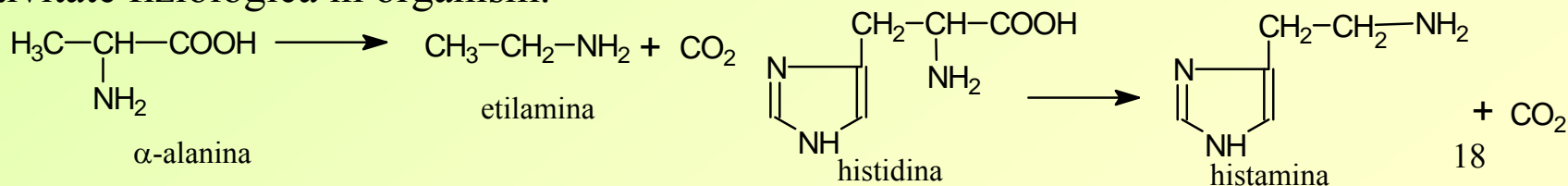
F. Reacții biochimice

▪ Excesul de aminoacizi rezultați prin hidroliza proteinelor sau introduși prin hrană nu se depozitează ca rezervă ci este degradat sub influența enzimelor, în cursul transformărilor biochimice

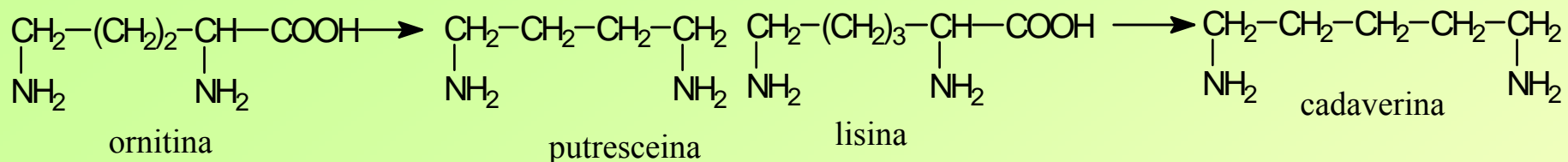
1. Dezaminarea aminoacizilor – conduce la amoniac și o serie de acizi saturați și nesaturați, cetoacizi, hidroxiacizi, în funcție de tipul dezaminării: oxidativă, reductivă, hidrolitică, etc.



2. Decarboxilarea aminoacizilor – are loc sub acțiunea enzimelor aminoacid-decarboxilaze și conduce la amine primare, de tipul aminelor biogene, care prezintă activitate fiziologică în organism.

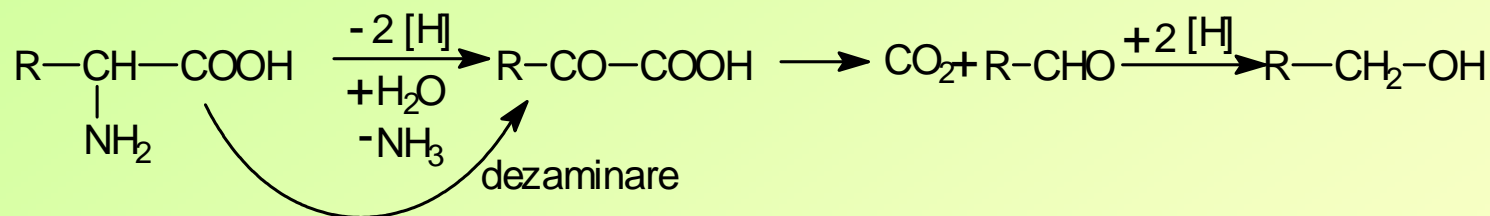


B. AMINOACIZI



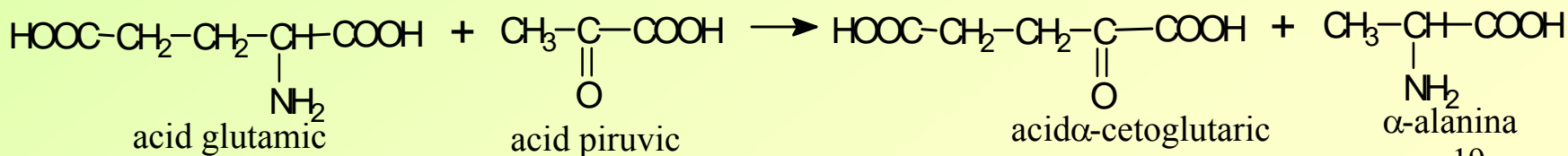
- Histamina și tiramina au acțiuni asupra sistemului nervos parasimpatic și provoacă alergii
- Putresceina și cadaverina apar în procesele de alterare a cărnii

3. Dezaminări și decarboxilări simultane – pot apărea sub acțiunea unor microorganisme.



4. Transaminarea – este un proces biochimic catalizat de transaminaze, care constau în transferarea grupei amino între un aminoacid și un cetoacid. Astfel, în organismele vii poate fi sintetizat orice α-aminoacid dacă este prezent α-cetoacidul corespunzător.

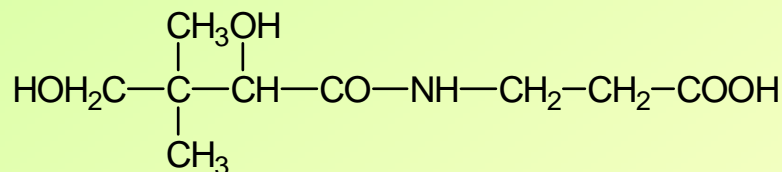
- Cei mai activi sunt acizii α-amino-dicarbolixici, aspartic și glutamic
- Organismul animal nu își poate sintetiza unii α-aminoacizi esențiali deoarece nu posedă α-cetoacizii corespunzători



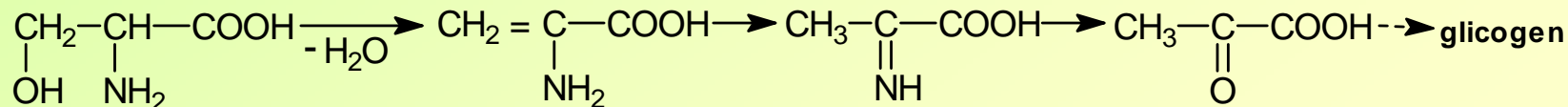
B. AMINOACIZI

➤ Aminoacizi importanți

- **Glicocolul** (glicos = dulce ; cola = clei). In organismul vegetal sau animal se găsesc *betaine* sau derivați trimetilați sub forma sărurilor cuaternare. *Betaina glicocolului* este izolată din sfeclă. Se acumulează la fabricarea zahărului din melasă. Se obține prin alchilarea glicocolului cu iodură de metil, în soluție alcoolică. Este substanță solidă (T.t. 300o, desc.), care în soluție se comportă ca bază.
- Betaine formează însă și alți aminoacizi: *betaina histidinei* sau *hercinina* din ciuperci, *betaina triptofanului* sau *tripaforina* din plante exotice, *betaina prolinei* sau *stahidrina* izolată din stânjenel, γ *n-butiro-betaina* este otrava care paralizează nervii motori etc.
- Alți derivați importanți ai glicocolului sunt *acidul glicolic* (v.acizi biliari), *acidul hipuric* (benzoilglicocol) (T.t.190oC) prezent în produsele de degradare ale mamiferelor, sarcosina și alții
- **β-Alanina** nu este o componentă a proteinelor ci a **acidului pantotenic**, un biocatalizator și vitamină din grupul B.



- **Serina** este importantă pentru sinteza glicogenului (în ficat).



B. AMINOACIZI

▪ **Tirozina** se întâlnește alături de fenil-alanină în proteine. Participă la reacția melaninelor și este un precursor al tiroxinei, hormon al glandei tiroide

▪ **Metionina** are în organismele vii rolul de agent de transmetilare

▪ **Triptofanul** este un aminoacid esențial și intră în compoziția proteinelor.

▪ **Acizii amino-benzoici** nu intră în compoziția proteinelor, dar au importanță practică.

Acidul orto-aminobenzoic (acidul antranilic) se găsește în natură în uleiuri eterice din flori (iasomie, tuberoze, portocal, mandarine) și este utilizat în sinteza heterociclicilor.

Acidul meta-aminobenzoic este un compus solid, utilizat la sinteza coloranților.

Acidul para-aminobenzoic (PAB) este un compus solid, care face parte din grupa *vitaminelor H* și este factor de creștere pentru organisme. Unii esteri ai săi au proprietăți anestezice (*anestezina, novocaina, butacaina*).

